

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年12月21日

出願番号
Application Number: 特願2004-369733

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

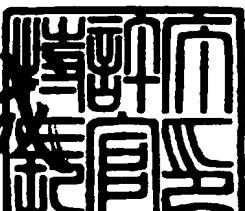
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2004-369733

出願人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

2006年 4月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 鳴 許


【発明者】
【整理番号】 KY101306
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F136/06
C08L 9/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内
【氏名】 岡本 尚美

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内
【氏名】 永久 光春

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【請求項1】

融点170℃以上の1,2-ボリブタジエンと、ポリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ボリブタジエン、液状ボリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる、繰り返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質とを含有するビニル・シスボリブタジエンゴム(a)20~80重量%と、

(a)以外のジエン系ゴム(b)80~20重量%とからなるゴム成分(a)+(b)100重量部と

ゴム補強剤(c)60~100重量部とからなるゴム組成物であって、

該ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)のマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴム中に、前記1,2-ボリブタジエンが短い結晶纖維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記1,2-ボリブタジエンの短い結晶纖維が前記高分子物質の粒子の中に分散していることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物。

【請求項2】

該ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)が1,3-ブタジエンを炭化水素系溶媒中にて、シス-1,4重合触媒を用いてシス-1,4重合させ、次いで、得られた重合反応混合物中に1,2重合触媒を共存させて、1,3-ブタジエンを1,2重合させて、融点が170℃以上の1,2-ボリブタジエンを生成せしめ、しかる後、得られた重合反応混合物より生成したビニル・シスボリブタジエンゴムを分離回収して取得するビニル・シスボリブタジエンゴムの製造方法において、繰り返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質を、ビニル・シスボリブタジエンゴムの製造系内に添加する工程を含むことを特徴とした製造方法で製造されていることを特徴とする請求項1に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項3】

前記ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)の製造工程において、前記不飽和高分子物質を1,2-ボリブタジエンの結晶纖維とシスボリブタジエンゴムの合計に対して0.01~50質量%の範囲で含まれていることを特徴とする請求項1~2に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項4】

該ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)中の1,2-ボリブタジエンの短い纖維が、前記高分子物質の粒子に含有されずに前記マトリックス成分であるシスボリブタジエンゴム中にも分散しており、該マトリックス中に分散している短い結晶纖維の長軸長が0.2~1,000μmの範囲であり、かつ、該高分子物質の粒子中に分散している前記1,2-ボリブタジエンの短い結晶纖維の長軸長が0.01~0.5μmの範囲であることを特徴とする請求項1~3に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項5】

該ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)が下記の特性を有することを特徴とする請求項1~4に記載の高硬度配合ゴム組成物。

(1)該ビニル・シスボリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムのムーニー粘度が10~50の範囲にあること。

(2)該ビニル・シスボリブタジエンゴム中のマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムの25℃におけるトルエン溶液粘度が10~150の範囲にあること。

(3)該ビニル・シスボリブタジエンゴム中のマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムの[η]が1.0~5.0の範囲にあること。

(4)該ビニル・シスボリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムの1,4-シス構造含有率が80%以上の範囲にあること。

(5)該ビニル・シスボリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴム中に、1,2-ボリブタジエンと高分子物質とが物理的及び/又は化学的に吸着した状態で分散していること。

(6)該ビニル・シスボリブタジエンゴム中の高分子物質が沸騰n-ヘキサン不溶解分で

のもの。

【請求項 6】

(a) 以外のジエン系ゴム (b) が、天然ゴム及び／又はポリイソブレンであることを特徴とする請求項 1～5 に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【請求項 7】

ゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1～6 に記載の高硬度配合ゴム組成物。

【技術分野】

【0001】

この発明は、高硬度配合ゴム組成物に関するものであり、さらに詳しくは、高硬度を維持しつつ、押出加工時の寸法安定性（ダイスウェルが小さい）やタイヤの耐久性を改善したタイヤのビードやチエーファーに好適なゴム組成物に関するものである。また、本発明のタイヤに使用されるゴム組成物は、更にタイヤにおけるキャップトレッド、サイドウォール、ランフラットタイヤのサイド補強層、カーカス、ベルト、ペーストレッド、ステイフナー、インナーライナー等のタイヤ部材や、防振ゴム、ホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクーラー、靴底ゴムなどの工業製品、その他のコンポジット、接着剤、プラスチックの改質剤などにも用いる事ができる。

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1,4一位での重合で生成した結合部分（1,4-構造）と1,2一位での重合で生成した結合部分（1,2-構造）とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

従来、ビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の製造方法は、ベンゼン、トルエン、キレンなどの芳香族炭化水素系溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。

【0004】

上記の製造方法としては、前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式 $A_1 R_n X_{3-n}$ （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1.5～2の数字）で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1,3-ブタジエンをシス1,4重合してBRを製造して、次いでこの重合系に1,3-ブタジエン及び／または前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式 $A_1 R_3$ （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である）で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて1,3-ブタジエンをシンジオタクチック1,2重合（以下、1,2重合と略す）する方法（例えば、特公昭49-17666号公報（特許文献1）、特公昭49-17667号公報（特許文献2）参照）は公知である。

【0005】

また、例えば、特公昭62-171号公報（特許文献3）、特公昭63-36324号公報（特許文献4）、特公平2-37927号公報（特許文献5）、特公平2-38081号公報（特許文献6）、特公平3-63566号公報（特許文献7）には、二硫化炭素の存在下又は不在下に1,3-ブタジエンをシス1,4重合して製造、あるいは製造した後に1,3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報（特許文献8）には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたゴム組成物が記載されている。

【0006】

また、特開2000-44633号公報（特許文献9）には、n-ブタン、シス2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1などのC4留分を主成分とする不活性有機溶媒中で製造する方法が記載されている。この方法でのゴム組成物が含有する1,2-ポリブタジエンは短纖維結晶であり、短纖維結晶の長軸長さの分布が纖維長さの98%以上が0.6μm未満であり、70%以上が0.2μm未満であることが記載され、得られた

ゴム組成物はシヘン、シスラジエン共々以て、ローラー等の成形性を考慮する、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良されることが記載されている。しかしながら、用途によっては種々の特性が改良されたゴム組成物が求められていた。

【0007】

- 【特許文献1】特公昭49-17666号公報
- 【特許文献2】特公昭49-17667号公報
- 【特許文献3】特公昭62-171号公報
- 【特許文献4】特公昭63-36324号公報
- 【特許文献5】特公平2-37927号公報
- 【特許文献6】特公平2-38081号公報
- 【特許文献7】特公平3-63566号公報
- 【特許文献8】特公平4-48815号公報
- 【特許文献9】特開2000-44633号公報

【0008】

タイヤのピード周りに配置するゴム部材は、高硬度ゴムが使用されており、カーボンブラックの配合量を多くしたゴム組成物・ノボラック型フェノール樹脂を配合したゴム組成物（特公昭57-30856号公報）、短纖維とオレフィン系樹脂を配合したゴム組成物（特開平7-315014号公報）などがある。

【0009】

高硬度ゴム組成物を得る方法として、カーボンブラックの増加や纖維・樹脂等を配合する事が一般的であるが、それぞれ繰り返し変形時の発熱が大きくなり、耐久性・耐疲労性が低下する場合があり、改善が求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、高硬度を維持しつつ押出加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性を改善できるゴム組成物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、融点170℃以上の1,2-ボリブタジエンと、ポリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる、繰り返し単位あたり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質とを含有するビニル・시스ポリブタジエンゴム（a）20～80重量%と、（a）以外のジエン系ゴム（b）80～20重量%とからなるゴム成分（a）+（b）100重量部とゴム補強剤（c）40～100重量部とからなるゴム組成物であって、該ビニル・시스ポリブタジエンゴム（a）のマトリックス成分である시스ポリブタジエンゴム中に、前記1,2-ボリブタジエンが短い結晶纖維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記1,2-ボリブタジエンの短い結晶纖維が前記高分子物質の粒子の中に分散していることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、該ビニル・시스ポリブタジエンゴム（a）が1,3-ブタジエンを炭化水素系溶媒中にて、シス-1,4重合触媒を用いてシス-1,4重合させ、次いで、得られた重合反応混合物中に1,2重合触媒を共存させて、1,3-ブタジエンを1,2重合させて、融点が170℃以上の1,2-ボリブタジエンを生成せしめ、しかる後、得られた重合反応混合物より生成したビニル・シス-ボリブタジエンゴムを分離回収して取得するビニル・シス-ボリブタジエンゴムの製造方法において、繰り返し単位あたり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質を、ビニル・シス-ボリブタジエンゴムの製造系内に添加することを特徴とした製造方法で製造されていることを特徴と

【0013】

また、本発明は、前記ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)の製造工程において、前記不飽和高分子物質を1,2-ボリブタジエンの結晶繊維とシスボリブタジエンゴムの合計に対して0.01~50質量%の範囲で含まれていることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、該ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)中の1,2-ボリブタジエンの短い繊維が、前記高分子物質の粒子に含有されずに前記マトリックス成分であるシスボリブタジエンゴム中にも分散しており、該マトリックス中に分散している短い結晶繊維の長軸長が0.2~1,000μmの範囲であり、かつ、該高分子物質の粒子中に分散している前記1,2-ボリブタジエンの短い結晶繊維の長軸長が0.01~0.5μmの範囲であることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、該ビニル・シスボリブタジエンゴム(a)が、

- (1)該ビニル・シスボリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムのムーニー粘度が10~50の範囲にあること。
- (2)該ビニル・シスボリブタジエンゴム中のマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムの25℃におけるトルエン溶液粘度が10~150の範囲にあること。
- (3)該ビニル・シスボリブタジエンゴム中のマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムの[η]が1.0~5.0の範囲にあること。
- (4)該ビニル・シスボリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴムの1,4-シス構造含有率が80%以上の範囲にあること。
- (5)該ビニル・シスボリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスボリブタジエンゴム中に、1,2-ボリブタジエンと高分子物質とが物理的及び/又は化学的に吸着した状態で分散していること。
- (6)該ビニル・シスボリブタジエンゴム中の高分子物質が沸騰n-ヘキサン不溶解分であること。

の特性を有することを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【0016】

また、本発明は、(a)以外のジエン系ゴム(b)が、天然ゴム及び/又はポリイソブレンであることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物に関する。

【0017】

また、本発明は、ゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする高硬度配合ゴム組成物に関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明における高硬度配合用ゴム組成物は、高硬度を維持しつつ加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性を同時に改善し、両性能をバランス良く両立することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明のビニル・シスボリブタジエンゴム(a)は、一般に次のような構成となっている。即ち、一般に、(1)融点が170℃以上である1,2-ボリブタジエンが1~50質量部、(2)シスボリブタジエンゴム100質量部、及び(3)上記(1)と(2)の総量に対して0.01~50質量%の不飽和高分子物質からなっている。また、一般に、(1)成分の融点が170℃以上である1,2-ボリブタジエンは、平均の単分散繊維結晶の短軸長が0.2μm以下、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短纖維状であるところの結晶繊維を形成している。

【0020】

上記(1)成分の1,2-ボリブタジエンの結晶繊維としては、平均の単分散繊維結晶

ノム類度は、 μ III以下、又は、 μ I II以下との、又は、ノムノム比が10以下、好ましくは、8以下であり、且つ平均の単分散纖維結晶数が10以上、好ましくは、15以上の短纖維状であり、かつ、融点が170°C以上、好ましくは、190~220°Cであることが望ましい。

【0021】

そして本発明のビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)は、上記マトリックス成分である(2)成分のシス-ボリブタジエン中に、上記(1)成分の融点が170°C以上である1,2-ボリブタジエンが短い結晶纖維状で、上記(3)成分の不飽和高分子物質が粒子状で存在している。また、上記マトリックス成分である(2)成分のシス-ボリブタジエン中に分散している不飽和高分子物質の粒子の長軸径が0.2~1,000μmの範囲であり、該高分子物質の粒子中に分散している前記1,2-ボリブタジエンの短い結晶纖維の長軸長が0.01~0.5μmの範囲である。

【0022】

上記(2)成分のシス-ボリブタジエンゴムとしては、下記の特性を有することが望ましい。即ち、ムーニー粘度(ML₁₊₄ 100°C、以下「ML」と略す)が好ましくは10~50、好ましくは10~40のものとする。そうすることにより、配合時の作業性が向上し、また、上記(1)成分の(2)成分への分散性が向上するなどの効果が得られる。また、(2)成分のシス-ボリブタジエンゴムは、次の特性を有することが望ましい。即ち、トルエン溶液粘度(センチボイズ/25°C、以下「T-cp」と略す)が好ましくは10~150、より好ましくは10~100であり、[η](固有粘度)が1.0~5.0、好ましくは1.0~4.0であることが望ましい。また、1,4-シス構造含有率が80%以上、好ましくは90%以上であり、実質的にゲル分を含有しないことが望ましい。ここで、実質的にゲル分を含有しないとは、トルエン不溶解分が0.5質量%以下であることを意味する。

【0023】

ここで、トルエン不溶解分は、試料ゴム10gと400mlのトルエンを三角フラスコに入れてRT(25°C)にて完全溶解させ、その後200メッシュの金網を設置した濾過器を用い上記溶液を濾過し、濾過後に金網に付着したゲル分を言い、上記割合はゲルが付着した金網を真空乾燥し付着量を測定し、試料ゴムに対する百分率で計測した値を指す。

【0024】

また、[η](固有粘度)は試料ゴム0.1gと100mlのトルエンを三角フラスコに入れ、30°Cで完全溶解させ、その後30°Cにコントロールされた恒温水槽中で、キャノンフェンスケ動粘度計に10mlの上記溶液を入れ、溶液の落下時間(T)を測定し、下記式により求めた値を[η]とする。

$$\eta_{sp} = T / T_0 - 1 \quad (T_0: \text{トルエンだけの落下時間})$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

(η_{sp} : 比粘度、 k' : ハギンズ定数(0.37)、C: 試料濃度(g/ml))

【0025】

上記(1)成分の1,2-ボリブタジエン結晶纖維と(2)成分のシス-ボリブタジエンゴムの割合は、上記のとおり(2)成分のシス-ボリブタジエンゴム100質量部に対して(1)成分の1,2-ボリブタジエン結晶纖維が1~50質量部、好ましくは、1~30質量部であることが望ましい。上記範囲内であると、50質量部を超えて多量の場合の、シス-ボリブタジエンゴム中の1,2-ボリブタジエン結晶纖維の短纖維結晶が大きくなりやすく、その分散性が悪くなることや、1質量部未満の少量の場合、短纖維結晶による補強性が低下することを回避でき、したがって、特長となる弾性率・押出加工性及び成形性等が発現し難く、また加工性が悪化するなどの問題が起こりにくいため好ましい。また、(3)成分の不飽和高分子物質の割合は、上記のとおりビニル・シス-ボリブタジエンゴムの0.01~50質量%、好ましくは0.01~30質量%であることが望ましい。上記範囲内であることは、上記(1)成分の1,2-ボリブタジエン結晶纖維の凝集による分散性向上、それに伴うビニル・シス-ボリブタジエンゴムが引出す諸物性の低下

【0026】

上記のビニル・シス-ポリブタジエンゴムは、例えば以下の製造方法で好適に得られる。

【0027】

本発明のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造においては、一般に炭化水素系溶媒を用いて1, 3-ブタジエンの重合を行う。この炭化水素系溶媒としは、溶解度パラメーター（以下「SP値」と略す）が9.0以下である炭化水素系溶媒が好ましく、更に好ましくは8.4以下の炭化水素系溶媒である。溶解度パラメーターが9.0以下である炭化水素系溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素であるn-ヘキサン（SP値：7.2）、n-ペンタン（SP値：7.0）、n-オクタン（SP値：7.5）、シクロヘキサン（SP値：8.1）、n-ブタン（SP値：6.6）等が挙げられる。中でも、シクロヘキサンなどが好ましい。

【0028】

これらの溶媒のSP値は、ゴム工業便覧（第四版、社団法人：日本ゴム協会、平成6年1月20日発行；721頁）などの文献で公知である。

【0029】

SP値が9.0よりも小さい溶媒を使用することで、シス-ポリブタジエンゴム中への1, 2-ボリブタジエン結晶纖維の短纖維結晶の分散状態が本発明で期待する如く形成され、優れたダイスウェル特性や高弾性、引張強さを発現するので好ましい。

【0030】

まず、1, 3-ブタジエンと前記溶媒とを混合し、次いで、得られた溶液中の水分の濃度を調節する。水分は、該溶液中の、後記シス-1, 4重合触媒として用いられる有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1～1.0モル、特に好ましくは0.2～1.0モルの範囲である。この範囲では充分な触媒活性得られて好適なシス-1, 4構造含有率や分子量が得られつつ、重合時のゲルの発生を抑制できることにより重合槽などへのゲルの付着を防ぐことができ、連続重合時間を延ばすことができる。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法（特開平4-85304号公報）も有効である。

【0031】

水分の濃度を調節して得られた溶液には、シス-1, 4重合触媒の一つとして、有機アルミニウムクロライドを添加する。有機アルミニウムクロライドとしては、一般式A1R_nX_{3-n}で表される化合物が好ましく用いられ、その具体例としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライドなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウムクロライドの使用量のとしては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上が好ましく、0.5～50ミリモルがより好ましい。

【0032】

次いで、有機アルミニウムクロライドを添加した混合溶液に、シス-1, 4重合触媒の他の一つとして、可溶性コバルト化合物を添加して、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合させる。可溶性コバルト化合物としては、用いる炭化水素系溶媒又は液体1, 3-ブタジエンに可溶なものであるか、又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテナート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸コバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は、1, 3-ブタジエンの1モル当たり0.001ミリモル以上が好ましく、0.005ミリモル以上であることがより好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する

る有機カルボン酸ノドリカルボン酸（ハニカルボン酸）は10以上とのソ、付に10以上の
であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸
塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物、ネオジウムの有機カルボン酸塩、ネオジ
ウムの有機錯塩を使用することも可能である。

【0033】

シスー1，4重合の温度は、一般に0℃を超える温度～100℃、好ましくは10～1
00℃、更に好ましくは20～100℃までの温度範囲である。重合時間（平均滞留時間
）は、10分～2時間の範囲が好ましい。シスー1，4重合後のポリマー濃度が5～26
質量%となるようにシスー1，4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以
上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて溶液を攪拌混合して行う。重
合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645
号に記載された装置を用いることができる。

【0034】

本発明のビニル・シス-ボリブタジエンゴムの製造では、シスー1，4重合時に、公知
の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン（1，2-ブタジエ
ン）などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテン-1などのα-オレフィ
ン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために、公知のゲル
ン類を使用することができる。また、重合生成物のシスー1，4構造含有率が一般に
化防止剤を使用することができる。また、重合生成物のシスー1，4構造含有率が一般に
80%以上、好ましくは90%以上で、ML10～50、好ましくは10～40であり、
実質的にゲル分を含有しないようにする。

【0035】

そして、前記の如くして得られたシスー1，4重合反応混合物に、1，2重合触媒とし
て、一般式A1R₃で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記の可
て、溶性コバルト化合物を添加して、1，3-ブタジエンを1，2重合させて、ビニル・シス
-ボリブタジエンゴムを製造する。この際、該重合反応混合物に1，3-ブタジエンを添
加してもよいし、添加せずに未反応の1，3-ブタジエンを反応させてもよい。一般式A
1R₃で表せる有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチル
アルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシリアルミニウム、トリフエ
ニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は、1，3
-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5～50ミリモル以上である。
二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素
の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01～10ミリモル/Lである。二
硫化炭素の代替として公知のイソチオシアヌ酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用
してもよい。

【0036】

1，2重合の温度は、一般に0～100℃、好ましくは10～100℃、更に好ましく
は20～100℃の温度範囲である。1，2重合を行なう際の重合系には、前記のシスー1
，4重合反応混合物100質量部当たり1～50質量部、好ましくは1～20質量部の1
，3-ブタジエンを添加することで、1，2重合時の1，2-ボリブタジエンの収量を増
大させることができる。重合時間（平均滞留時間）は、10分～2時間の範囲が好ましい
。1，2重合後のポリマー濃度が9～29質量%となるように1，2重合を行なうことが好
ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）
内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1，2重合に用いる重合槽としては、1，2重合中
に更に高粘度となりポリマーが付着しやすいので、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例え
ば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0037】

本発明のビニル・シス-ボリブタジエンゴムの製造においては、前記のようにシスー1
，4重合、次いで1，2重合を行なってビニル・シス-ボリブタジエンゴムを製造するに当
たり、ボリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ボリブタジエン、液状ボリブタジエン
及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる、繰り返し単位当たり少なく
、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる、繰り返し単位当たり少なく

（モル）の不飽和一重合物を用いた場合、ヒール・シスー1, 2重合物で、ヒール・シスー1, 2重合物の製造系内に添加する工程を含む。ビニル・シスー1, 2重合物の製造後、たとえば配合時に添加しても本願発明の効果は得られない。この不飽和高分子物質の製造系内への添加は、前記シスー1, 2重合を行なう際から、前記1, 2重合を行なう際までの間の任意の時点で重合反応混合物中に添加することが好ましく1, 2重合を行なうときがより好ましい。

【0038】

上記不飽和高分子物質としては、ポリイソブレン、融点170℃未満の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【0039】

ポリイソブレンとしては、通常の合成ポリイソブレン（シス構造90%以上のシスー1, 4-ポリイソブレン等）、液状ポリイソブレン、トランスーポリイソブレン、その他変性ポリイソブレン等が挙げられる。

【0040】

融点170℃未満の結晶性ポリブタジエンは、好ましくは融点0～150℃の結晶性ポリブタジエンであり、たとえば、低融点1, 2-ポリブタジエン、トランスーポリブタジエン等が挙げられる。

【0041】

液状ポリブタジエンとしては、固有粘度[η]=1以下の極低分子のポリブタジエン等があげられる。

【0042】

また、これらの誘導体としては、たとえば、イソブレン・イソブチレン共重合体、イソブレン・スチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、液状エブレン・スチレン共重合体、マトリックス成分のシスー1, 2-ポリブタジエン等及びこれら誘導体の水添物等が挙げられる。

【0043】

上記各不飽和高分子物質の中でも、イソブレン、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、融点70～110℃の1, 2-ポリブタジエンが好ましく用いられる。また、上記各不飽和高分子物質は、単独で用いることも、2種以上を混合して用いることができる。

【0044】

上記のよう不飽和高分子物質を添加すると、前記のとおり、得られるビニル・シスー1, 2-ポリブタジエンゴムにおいて、不飽和高分子物質の相溶効果により、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの、マトリックス成分のシスー1, 2-ポリブタジエンゴム中への分散性が著しく向上され、その結果得られるビニル・シスー1, 2-ポリブタジエンゴムの特性が優れたものとなる。

【0045】

不飽和高分子物質の添加量は、取得されるビニル・シスー1, 2-ポリブタジエンゴムに対して0.01～50質量%の範囲であることが好ましく、0.01～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、いずれの時点での添加でも、添加後10分～3時間攪拌することが好ましく、更に好ましくは10分～30分間攪拌することである。

【0046】

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としては、フェノール系の2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）、リン系のトリノニルフェニルfosfait（TNP）、硫黄系の4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-0-クレゾール、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート（TPP）などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加はビニル・シスー1, 2-ポリブタジエンゴム100質量部に対して0.001～5質量部である。次に、重合停止剤を重合系に加えて重合反応を停止させる。その方法としては、例えば、重合反応終了後、重合反応混合物を重合停止槽に供給し、この重合反

心此口物にノノノール、エノノールなどルーラー、小さなヒドロカーボンを八重に反する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合反応混合物に導入する方法などの、それ自体公知の方法が挙げられる。次いで、通常の方法に従い生成したビニル・シス-ポリブタジエンゴムを分離回収し、洗浄、乾燥して目的のビニル・シス-ポリブタジエンゴムを取得する。

【0047】

このようにして取得される本発明のビニル・シス-ポリブタジエンゴムは、一般に、その各成分比率、即ち融点が170℃以上である1,2-ポリブタジエン、シス-ポリブタジエンゴム、及び不飽和高分子物質の比率が前記のとおりであり、また、シス-ポリブタジエンゴムのミクロ構造は、80%以上がシス-1,4-ポリブタジエンであり、その残余がトランス-1,4-ポリブタジエン及びビニル-1,2-ポリブタジエンである。そして、このシス-ポリブタジエンゴムと不飽和高分子物質は、沸騰n-ヘキサン可溶分であり、融点が170℃以上の1,2-ポリブタジエンは、沸騰n-ヘキサン不溶分（以下「H.I」と略す）である。この融点が170℃以上の1,2-ポリブタジエンは、一般に融点が170~220℃であり、前記のような短纖維状の結晶纖維である。また、シス-ポリブタジエンゴムのMLは、前記のように10~50、好ましくは20~40である。

【0048】

また、本発明のビニル・シス-ポリブタジエンゴムは、前記のとおり、融点が170℃以上の1,2-ポリブタジエンと不飽和高分子物質とが、シス-ポリブタジエンゴムのマトリックス中に均一に分散されてなるものである。

【0049】

本発明のビニル・シス-ポリブタジエンゴムにおいては、一般に、融点が170℃以上の1,2-ポリブタジエンは前記のとおりの結晶纖維として分散されている。また、不飽和高分子物質は、融点が170℃以上の1,2-ポリブタジエンの結晶纖維との関連において、種々の態様で分散され得る。この分散態様として、図1に概念的に示すように、マトリックス1中に、融点が170℃以上の1,2-ポリブタジエンの結晶纖維2と、不飽和高分子物質の微粒子3とが、それぞれ別個に分散されている態様、図2に概念的に示すように、マトリックス1中に、不飽和高分子物質の微粒子3が1,2-ポリブタジエンの結晶纖維2に付着した状態で分散されている態様、図3に概念的に示すように、マトリックス1中に、1,2-ポリブタジエンの結晶纖維2が不飽和高分子物質の微粒子3に付着した状態で分散されている態様、図4に概念的に示すように、マトリックス1中に、不飽和高分子物質の微粒子3中に1,2-ポリブタジエンの結晶纖維2が包含、分散された状態で分散されている態様などが挙げられ、図1~4に示す分散態様の2種又はそれ以上が混在している態様もあり得る。図1~4中、1はマトリックス、2は融点が170℃以上の1,2-ポリブタジエンの結晶纖維、3は不飽和高分子物質の微粒子を表す。

【0050】

上記本発明のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法においては、生成したビニル・シス-ポリブタジエンゴムを分離取得した残余の、未反応の1,3-ブタジエン、炭化水素系溶媒及び二硫化炭素などを含有する重合反応混合物母液から、通常、蒸留により1,3-ブタジエン、炭化水素系溶媒を分離し、また、二硫化炭素の吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンと炭化水素系溶媒とを回収する。また、上記重合反応混合物母液から、蒸留によって3成分を回収して、この蒸留物から上記の吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンと炭化水素系溶媒とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と炭化水素系溶媒とは新たに補充した1,3-ブタジエンを混合して再使用することができる。

【0051】

上記ビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法によれば、触媒成分の操作性に優れ

、同一特殊効率で上部時に付着する事なく、長い時間連続製造できる。特に、重合槽内の内壁や攪拌翼、その他攪拌が緩慢な部分に付着することもなく、高い転化率で工業的に有利に連続製造できる。

【0052】

そして、上記のように製造したビニル・シス-ボリブタジエンゴムが優れた所望特性を発現するには、ビニル・シス-ボリブタジエンゴム中に分散した1,2-ボリブタジエン結晶繊維は、シス-ボリブタジエンゴムのマトリックス中に微細な結晶として単分散化した形態で部分的に分散し、凝集構造を有する大きな1,2-ボリブタジエン結晶繊維と共に存していることが好ましい。即ち、シス-ボリブタジエンゴムのマトリックス中の单分散化1,2-ボリブタジエン結晶繊維は、平均の单分散繊維結晶の短軸長が0.2μm以下であり、また、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の单分散繊維結晶数が10以上の短纖維状であり、且つ、融点が170°C以上であることが好ましい。また、上記融点が170°C以上の1,2-ボリブタジエン結晶繊維に加えて、上記不飽和高分子物質がシス-ボリブタジエンゴムのマトリックス中に分散していることが好ましい。この不飽和高分子物質は、シス-ボリブタジエンゴムのマトリックス中に、1,2-ボリブタジエン結晶繊維と高い親和性を持ち、該結晶繊維近傍に物理的、化学的に吸着した状態で分散されていること（図2～4の分散様態）が好ましい。上記のように、融点が170°C以上の1,2-ボリブタジエン結晶繊維と不飽和高分子物質とが共存してシス-ボリブタジエンゴムのマトリックス中に分散されることによって、上記の諸物性が優れたものとなり、好ましい。

【0053】

次に、本発明に使用される高硬度配合ゴム組成物は、前記のビニル・シス-ボリブタジエン（a）、（a）以外のジエン系ゴム（b）、ゴム補強剤（c）を配合してなる。

【0054】

前記のジエン系ゴム（b）としては、ハイシス-ボリブタジエンゴム、ローシス-ボリブタジエンゴム（BR）、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、乳化重合若しくは溶液重合スチレンブタジエンゴム（SBR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、ニトリルゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、クロロブレンゴム（CR）などが挙げられる。

【0055】

また、これらゴムの誘導体、例えは錫化合物で変性されたボリブタジエンゴムやエポキシ変性、シラン変性、マレイン酸変性された上記ゴムなども用いることができ、これらのゴムは単独でも、二種以上組み合わせて用いても良い。

【0056】

本発明の（c）成分のゴム補強剤としては、各種のカーボンブラック以外に、ホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤やシンジオタクチック1,2-ボリブタジエン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスクレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤があり、特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が70ml/100g以上のカーボンブラックで、例えば、FF、FF、GPF、SAF、ISAF、SRF、HAF等が挙げられる。

【0057】

前記各成分を、ビニル・シス-ボリブタジエン（a）20～80重量%と、（a）以外のジエン系ゴム（b）80～20重量%とからなるゴム成分（a）+（b）100重量部と、ゴム補強剤（c）40～100重量部の条件を満足すべく配合する。

【0058】

前記ビニル・シス-ボリブタジエンの量が前記下限より少ないと、ダイスウェルが大きくて加硫物の発熱性が低いゴム組成物が得られず、ビニル・シス-ボリブタジエンの量が前記上限より多いと、組成物のムーニー粘度が大きくなりすぎて成形性が悪くなる。前記ゴム補強剤の量が前記下限より少ないとダイスウェルが大きくなり、逆に前記上限より多いとムーニー粘度が大きくなりすぎて混練りが困難となり、好ましくない。

本発明の高硬度配合ゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンパリー、オープノール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。混練温度は、当該ビニル・シスボリブタジエンに含有される1,2ボリブタジエン結晶纖維の融点より低い必要がある。この1,2ボリブタジエン結晶纖維の融点より高い温度で混練すると、ビニル・シスボリブタジエン中の微細な短纖維が溶けて球状の粒子等に変形してしまうから好ましくない。

【0060】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0061】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えは硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0062】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えはアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、ケアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0063】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び憲系などが挙げられる。

【0064】

充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0065】

プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、バラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0066】

本発明の高硬度配合ゴム組成物は、ダイスウェルが小さく、加硫物が低発熱特性のため、従来公知の高硬度配合ゴム組成物に代えて、乗用車、バス、トラック、飛行機、ランフラットタイヤ等のタイヤ部材として他のタイヤ部材（キャップトレッド、サイドウォール、サイドウォール補強層、ベーストレッド、カーカス、ベルト、ピード等）と組み合わせて使用することができる。

【0067】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明について具体的に説明する。実施例及び比較例において、ビニル・シスボリブタジエンゴムの素ゴムの物性、及び得られたピードやチエーファーに好適な高硬度配合用ゴム組成物の配合物の物性と加硫物の物性は以下のようにして測定した。

(1) 1,2ボリブタジエン結晶纖維含有量；2gのビニル・シスボリブタジエンゴムを200mLのn-ヘキサンにて4時間ソックスレー抽出器によって沸騰抽出した抽出残部を重量部で示した。

(2) 1,2ボリブタジエン結晶纖維の融点；沸騰n-ヘキサン抽出残部を示差走査熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

(3) 結晶纖維形態；ビニル・シスボリブタジエンゴムを一塩化硫黄と二硫化炭素で加硫し、加硫物を超薄切片で切り出して四塩化オスミウム蒸気でビニル・シスボリブタジエンのゴム分の二重結合を染色して、透過型電子顕微鏡で観察して求めた。

(4) ビニル・シスボリブタジエンゴム中のゴム分のミクロ構造；赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 740 cm^{-1} 、トランス 967 cm^{-1} 、ビニル 910 cm^{-1} の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

(5) ビニル・シスボリブタジエンゴム中のゴム分のトルエン溶液粘度；25°Cにおける

○生里 10 ドルーン 俗名リバフを略記し、モノマーを「レノン」とした。

(6) ピニル・シスボリブタジエンゴム中のゴム分の[η]；沸騰n-ヘキサン可溶分を乾燥採取し、トルエン溶液にて30℃の温度で測定した。

(7) ムーニー粘度；JIS K 6300に準じて100℃にて測定した値である。

(8) ダイ・スウェル；加工性測定装置（モンサント社、MPT）を用いて配合物の押出加工性の目安として100℃、100 sec⁻¹のせん断速度で押出時の配合物の径とダイオリフィス径（但し、L/D=1.5 mm/1.5 mm）の比を測定して求めた。

(9) 硬度；JIS K 6253に準じてタイプAデュロメーターを用いて室温で測定した。

(10) 低発熱性；静的荷重196Nの定応力モードで、温度：40℃、周波数：10Hzの条件でゴム組成物の発熱量を測定した。指数の小さい方が発熱性に優れる。

【実施例】

【0068】

（ピニル・シスボリブタジエンサンプル1の製造）

窒素ガスで置換した内容30Lの攪拌機付ステンレス製反応槽中に、脱水シクロヘキサン18kgに1,3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4mmol、ジエチルアルミニウムクロライド84mmol及び1,5-シクロオクタジエン70mmolを混入、25℃で30分間攪拌し、シス重合を行った。得られたポリマーのMLは3.3、T-cpは5.9、ミクロ構造は1,2構造0.9%、トランスー1,4構造0.9%、シス1,4構造98.2%であった。シス重合後、得られた重合生成液に、ボリイソブレン（IR）（ML=8.7、シスー1,4構造98%）からなる不飽和高分子物質を5質量%（得られるピニル・シスボリブタジエンゴムに対する百分率）加え、25℃で1時間攪拌を行った。その後直ちに重合液にトリエチルアルミニウム90mmol及びニ硫化炭素50mmolを加え、25℃で更に60分間攪拌し、1,2重合を行った。重合終了後、重合生成液を4,6-ビス（オクチルチオメチル）-0-クレゾール1質量%を含むメタノール18Lに加えて、ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空乾燥した。この様にして得られたピニル・シスボリブタジエンゴムの収率は80%であった。その後、このピニル・シスボリブタジエンゴムを沸騰n-ヘキサンで処理、不溶分と可溶分を分離乾燥した。得られた沸騰n-ヘキサン可溶分ポリマーのMLは3.1、T-cpは5.7でT-cp/MLの関係は約1.8、ミクロ構造は1,2構造1.0%、トランスー1,4構造0.9%、シス1,4構造98.1%であった。また、[η]は1.7であった。ピニル・シスボリブタジエンゴムに含まれる短軸長0.2μm以下の短分散纖維結晶の数は100個以上で、アスペクト比は10以下、融点は202℃であった。

【0069】

（ピニル・シスボリブタジエンサンプル2の製造）

不飽和高分子物質（添加剤）を添加しなかったこと以外はサンプル1の製造方法と同様にしてピニル・シスボリブタジエンを得た。

【0070】

前記サンプル1とサンプル2の物性を表1に示した。

【 0 0 7 0 】

サンプル名	サンプル 1	サンプル 2
高分子物質 (添加量)	I R (10 wt %)	なし
重合溶媒	シロヘキサン	←
重合溶媒の S P 値	8.1	←
ビニル・シスボリブタジエン共聚物中のマトリックス分の特性		
ムード粘度	31	←
[η]	1.7	1.4
トルエン溶液粘度(cp)	57	←
ミクロ構造 Cis (%)	98.1	←
Trans	0.9	←
Vinyl	1.0	←
1,2-ボリブタジエン結晶繊維の特性		
繊維結晶の融点(℃)	202	←
単分散繊維結晶数 短軸長0.2μ以下の割合 400μ ² 当り	100以上	4
単分散繊維結晶のアベーブ比	10以下	20以上
マトリックス分に分散している結晶繊維の長軸径	0.2~0.5	1以上
高分子物質に分散している結晶繊維の長軸径	0.1以下	—
1,2-ボリブタジエンの質量%	12	←
単分散繊維結晶数	多い	少ない

【 0 0 7 1 】

(実施例 1 ~ 5) (比較例 1 ~ 4)

前記サンプル 1 及びサンプル 2 を用い、表 2 に示す配合処方のうち、加硫促進剤、硫黄を除く配合剤を 1.7 L の試験用バンパリーミキサーを使用して混練し、高硬度配合ゴム組成物である混練物を得た。この際、最高混練温度を 170 ~ 180 ℃ に調節した。次いで、この混練物を 10 インチロール上で加硫促進剤、硫黄を混練し、これをシート状にロール出しした後、金型に入れて加硫し、加硫物を得た。加硫は 150 ℃、30 分で行った。結果をまとめて表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

実施例の組成物は、弾性率が大幅に改善されて、且つダイスウェルと低発熱性が高度にバランスしている。一方、比較例の組成物においては、市販の BR を用いるとダイスウェルが大きくなり、カーボンブラックの配合量が多いと発熱特性が悪化する。また、本発明の大きさのないビニル・シスボリブタジエンを使用したり、本発明のビニル・シスボリブタジエンの使用量が少ないと改善効果は期待するレベルに到達しなかった。

【 0 0 7 3 】

配合表	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
ビニル・シスボリブタジエン 種類 量(部数)	サンプル1 50	サンプル1 70	サンプル1 30	サンプル1 50	サンプル1 50	-	サンプル2 50
NR(注1)	50	30	70	50	50	50	50
BR(注2)	-	-	-	-	-	50	-
カーボンブラック N330	70	70	70	60	80	70	70
アロマティックオイル	5	5	5	10	10	5	5
酸化亜鉛	5	5	5	3	3	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤(注3)	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤(注4)	1.0	1.2	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	3.0	2.8	3.2	3.0	3.0	3.0	3.0
配合物物性 ダイ・スウェル指數	75	68	85	83	65	100	89
加硫物物性 硬度 (指數)	124	134	16	116	130	100	109
低発熱性 (指數)	80	73	87	68	84	100	104

(注1) NR; RSS#1

(注2) BR; ポリブタジエン (UBE POL-BR150、宇部興産(株)製)

(注3) Ultrastrasil VN3 GR (デグサ社製)

(注4) X50S (N330とSi69の等量混合物; デグサ社製)

Si69; ピースー(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルフイド

(注5) 老化防止剤; アンテージAS (アミンとケトンの反応物)

(注6) 加硫促進剤; ノクセラーCZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド)

(注7) 加硫促進剤; ノクセラーD (N,N'-シフェニルグアニジン)

【図面の簡単な説明】**【0074】**

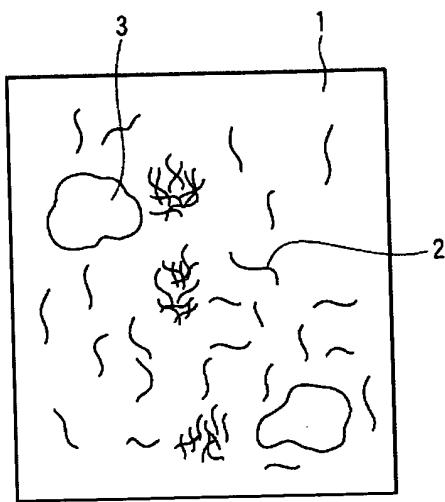
【図1】マトリックス1中に、融点が170℃以上の1,2-ボリブタジエンの結晶纖維2と、不飽和高分子物質の微粒子3とが、それぞれ別個に分散されている様子を示す。

【図2】マトリックス1中に、不飽和高分子物質の微粒子3が1,2-ボリブタジエンの結晶纖維2に付着した状態で分散されている様子を示す。

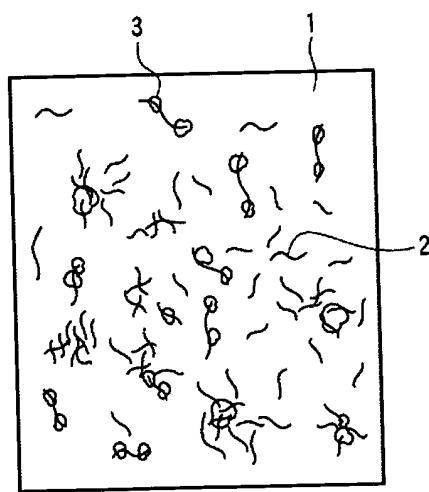
【図3】マトリックス1中に、1,2-ボリブタジエンの結晶纖維2が不飽和高分子物質の微粒子3に付着した状態で分散されている様子を示す。

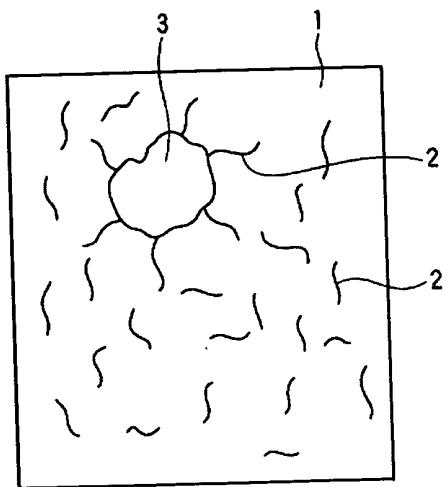
【図4】マトリックス1中に、不飽和高分子物質の微粒子3中に1,2-ボリブタジエンの結晶纖維2が包含、分散された状態で分散されている様子を示す。

【百葉石】 図1

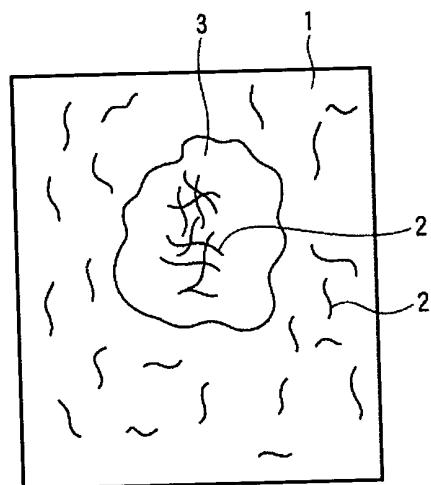


【図2】





【図 4】



【要約】

【課題】 高硬度を維持しつつ押出加工時の寸法安定性やタイヤの耐久性を改善できるゴム組成物を提供することを目的としている。

【解決手段】 融点170℃以上の1, 2-ボリブタジエンと融点150℃以下の結晶性などを含有するビニル・シスボリブタジエンゴムと、それ以外のジエン系ゴムおよびゴム補強剤からなるゴム組成物であって、該ビニル・シスボリブタジエンゴムのマトリクス成分であるシスボリブタジエンゴム中に、前記1, 2-ボリブタジエンが短い結晶繊維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記1, 2-ボリブタジエンの短い結晶繊維が前記高分子物質の粒子の中に分散していることを特徴とする高硬度ゴム組成物に関する。

【選択図】

図 1

000000206

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/023379

International filing date: 20 December 2005 (20.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-369733
Filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 April 2006 (27.04.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse